

Überwachung von NSO-Heterocyclen an Teeröl-kontaminierten Standorten

Jens Blotevogel, Anne-Kirsten Reineke, Juliane Hollender, Thomas Held

Kurzfassung

An Teeröl-kontaminierten Standorten kommen neben Schadstoffen wie homocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch NSO-heterocyclische Kohlenwasserstoffe vor, die bislang nicht routinemäßig überwacht werden, obwohl die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung dies explizit fordert. Im Zuge des BMBF-Förderschwerpunktes „KORA – Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ wurden mehrere Teeröl-kontaminierte Standorte in Deutschland untersucht und in Verbindung mit weiteren Literaturdaten zu Toxizität und Persistenz Prioritäts-substanzen abgeleitet, die wir empfehlen, in die Routineanalytik zur Beurteilung von Natural Attenuation-Prozessen aufzunehmen. Für den Nachweis und die Quantifizierung der Verbindungen wurden verschiedene Analysemethoden entwickelt.

Abstract

Monitoring of NSO-heterocycles at creosote-contaminated sites

In addition to well-characterized contaminants like homocyclic aromatic hydrocarbons, NSO-heterocyclic hydrocarbons typically occur at creosote-contaminated sites. Despite requirements by the German Federal Ordinance of Soil Protection to monitor NSO-heterocycles, this work has not routinely been done. Within the "KORA" project ("Natural Attenuation: Retention and Degradation Processes Reducing Contaminations in Groundwater and Soil") funded by the German Federal Ministry of Education and Research, several creosote-contaminated sites were investigated. In conjunction with literature data on toxicity and persistence, priority substances were identified for inclusion in standard measurements for the evaluation of natural attenuation processes. Several analytical methods were developed for the detection and quantification of these compounds.

Dipl.-Ing. J. Blotevogel, Dr. T. Held,
ARCADIS Consult GmbH, Europaplatz 3, 64293 Darmstadt,
Telefon: +49 6151 388-328, -327, Telefax: +49 6151 388-993,
E-Mail: j.blotevogel@arcadis.de, t.held@arcadis.de

LM-Chem. A.-K. Reineke,
Institut für Hygiene und Umweltmedizin, RWTH Aachen,
Pauwelsstr. 30, 52074 Aachen
Telefon: +49 241 80-88883, Telefax: +49 241 80-82477,
E-Mail: anne-kirsten.reineke@rwth-aachen.de

Prof. Dr. J. Hollender,
Eawag,
Überlandstr. 133, 8600 Dübendorf, Schweiz,
Telefon: +41 1 823-5493, Telefax: +41 1 823-5471,
E-Mail: juliane.hollender@eawag.ch

Eingang des Beitrages: 25.08.2006

Eingang des überarbeiteten Beitrages: 20.09.2006

Im Grundwasser ehemaliger Gaswerke, Kokereien, Rußfabriken und Imprägnierwerke kommen neben Schadstoffen wie polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) und Phenolen auch cyclische Verbindungen vor, die Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoff-Atome enthalten (REINEKE et al. 2005). Im Teeröl haben diese sogenannten NSO-Heterocyclen einen Anteil von bis zu 15 %. Aufgrund ihrer im Vergleich zu den PAK erhöhten Polarität machen sie in der wasserlöslichen Fraktion sogar bis zu 40 % aus (LICHT et al. 1996). Die hohe Mobilität und Persistenz dieser Schadstoffe führt häufig zur Ausbildung vergleichsweise langer Schadstofffahnen an Teeröl-kontaminierten Standorten (JOHANSEN et al. 1997, PEREIRA et al. 1987, ZAMFIRESCU & GRATHWOHL 2001). Trotz ihres teils starken humantoxikologischen Potenzials wird diese Schadstoffgruppe bislang nicht obligatorisch überwacht, obwohl die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung eine Berücksichtigung zur Beurteilung des Wirkungspfad Bodens-Grundwasser explizit fordert. Vereinzelt wird diese Stoffgruppe bereits im Rahmen der Standortuntersuchung bzw. -sanierung analysiert. Es besteht jedoch Unklarheit darüber, welche Substanzen bestimmt werden sollen und wie die Analyseergebnisse zu bewerten sind. Wissenschaftliche Grundlagen hierzu werden von vielen Seiten dringend gefordert. In Zusammenarbeit mit der TU Dresden, der Universität Lüneburg, der Universität Tübingen und dem TZW Karlsruhe haben

die Autoren innerhalb des Themenverbunds 2 (TV2) „Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung“ (KORA 2002) mehrere kontaminierte Standorte hinsichtlich des Vorkommens der NSO-Heterocyclen untersucht (BÖRKE et al. 2006) und Methoden zu deren analytischem Nachweis entwickelt. Dazu zählen Verfahren wie Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS), *Headspace*-GC-MS, Flüssigchromatographie (*High Performance Liquid Chromatography*) mit Diodenarraydetektor (DAD) oder Fluoreszenzdetektor (FLD) und HPLC-MS-MS. Zusätzlich wurden das Abbauverhalten und die Toxizität einzelner Verbindungen bestimmt. Anhand der innerhalb des TV2 ermittelten Daten zur Mobilität, biologischen Abbaubarkeit, Toxizität und zum Vorkommen in Teeröl-kontaminiertem Grundwasser sowie weiterer Daten aus der Literatur wurden Prioritätssubstanzen ermittelt (Tab. 1), die – vergleichbar mit den 16 PAK nach US EPA – im Regelfall an Teeröl-kontaminierten Standorten überwacht werden sollten (BLOTEVOGEL et al. 2006).

Zur analytischen Quantifizierung der NSO-heterocyclischen Prioritätssubstanzen können im Routinefall sowohl GC-MS als auch HPLC mit DAD- oder MS(-MS)-Detektor angewendet werden. Die HPLC-DAD-Methode (MUNDT & HOLLENDER 2005) erfasst ein breiteres Substanzspektrum, insbesondere auch die relevanten Metabolite, während die GC-MS (PIEPENBRINK et al. 2004) eine höhere Genauigkeit in der Identifizierung der Isomere sowie eine geringere Nachweisgrenze erreicht. HPLC-MS-MS ist zwar sehr empfindlich und selektiv, aber aufgrund der Kosten noch nicht häufig verfügbar und auch nicht auf das gesamte Substanzspektrum anwendbar. Bis zum Ende des Forschungsprojektes im Dezember 2006 wird noch untersucht,

welche Isomere der einzelnen Verbindungen hinsichtlich der Bewertung die höchste Bedeutung aufweisen. Strittig ist bislang, ob 2-Hydroxybiphenyl, das toxikologisch relevante Transformationsprodukt von Dibenzothiophen, in die Liste aufgenommen werden muss, da ein zweifelsfreier Nachweis im Grundwasser kontaminierter Standorte noch aussteht. Die endgültige Liste sowie Vorschläge zu Kontrollwerten werden voraussichtlich im Jahr 2007 in einem ausführlichen Artikel veröffentlicht.

Danksagung

Dieses Projekt wird im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA“ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert, Förderkennzeichen: 02WN0355 und 02WN0356. Wir danken den Projektpartnern der TU Dresden, Universität Tübingen, Universität Lüneburg, TZW Karlsruhe für die gute Zusammenarbeit und Diskussion.

Literatur

- BLOTEVOGEL, J., REINEKE, A.-K., HOLLENDER, J., HELD, T. (2006): NSO-Heterozyklen und ihre Bedeutung für die Altlastenbearbeitung.- Tagungshandbuch Workshop Themenverbund 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung: 33–36; 12. Juni 2006, Duisburg, 19. Juni 2006, Dresden: http://www.natural-attenuation.de/media/document/15_4725tagungsbandtv2.pdf
- BÖRKE, P., HÜSERS, N., WERNER, P. (2006): Aufgaben und Ergebnisse im Themenverbund 2 „Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung“.- Tagungshandbuch Workshop Themenverbund 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, Holzimprägnierung-

Verbindung	zu quantifizierendes Referenz-Isomer	Art	Nachweis per GC-MS	Nachweis per HPLC-DAD/MS(-MS)
Acridinon	–	N-Heterocyclus	×	× ²
Benzofuran	–	O-Heterocyclus	×	× ²
Benzothiophen	–	S-Heterocyclus	×	× ²
Carbazol	–	N-Heterocyclus	×	× ²
Chinolin	–	N-Heterocyclus	×	× ³
Chinolinone	Chinolin-2-on	N-Heterocyclus		× ³
Dibenzofuran	–	O-Heterocyclus	×	× ²
Dimethylbenzofurane	2,3-Dimethylbenzofuran	O-Heterocyclus	×	× ²
Dimethylchinoline	2,4-Dimethylchinolin	N-Heterocyclus	×	× ³
Isochinolin	–	N-Heterocyclus	×	× ³
Isochinolinone	Isochinolin-1-on	N-Heterocyclus		× ³
Methylbenzofurane	2-Methylbenzofuran	O-Heterocyclus	×	× ²
Methylbenzothiophene	3-Methylbenzothiophen	S-Heterocyclus	×	× ²
Methylchinoline	2-Methylchinolin	N-Heterocyclus	×	× ³
Methylchinolinone	4-Methylchinolin-2-on	N-Heterocyclus		× ³
Methyldibenzofurane	1-, 2-, 4-Methyldibenzofuran ¹	O-Heterocyclus	×	× ²
Methylisochinoline	1-Methylisochinolin	N-Heterocyclus	×	× ³
Phenanthridinon	–	N-Heterocyclus	×	× ²
Xanthenon	–	O-Heterocyclus	×	× ²

Tab. 1: Vorläufige Liste der zu überwachenden NSO-heterocyclischen Prioritätssubstanzen.

¹ Methyldibenzofurane wurden nur anhand der Massenspektren durch Vergleich mit Literaturspektren bestimmt. Als Referenzisomer kann eines der drei angegebenen, kommerziell erhältlichen verwendet werden.

² bisher nur mit DAD nachweisbar

³ sowohl mit DAD als auch mit MS-MS nachweisbar

- rung: 23–32; 12. Juni 2006, Duisburg, 19. Juni 2006, Dresden; http://www.natural-attenuation.de/media/document/15_4725tagungsbandtv2.pdf
- JOHANSEN, S.S., HANSEN, A.B., MOSBÆK, H., ARVIN, E. (1997): Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark.- *Ground Water Monit. Rem.* 17: 106–115.
- KORA (2002): BMBF Förderschwerpunkt „KORA – Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“: <http://www.natural-attenuation.de>
- LICHT, D., AHRING, B.K., ARVIN, E. (1996): Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds.- *Biodegradation* 7: 83–90.
- MUNDT, M., HOLLENDER, J. (2005): Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using HPLC with UV-diode array and fluorescence detection.- *J. Chromatogr. A* 1065: 211–218.
- PEREIRA, W.E., ROSTAD, C.E., UPDEGRAFF, D.M., BENNETT, J.L. (1987): Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals.- *Environ. Toxicol. Chem.* 6: 163–176.
- PIEPENBRINK, M., KRÜGER, M., PTAK, T., GRATHWOHL, P., SAGNER, A., SCHULZE, S., TIEHM, A., TRÖTSCHLER, O., KOSCHITZKY, H.-P., HASLWIMMER, T. (2004): Projekt 2.4: Enhanced Natural Attenuation zum In-Situ-Bioabbau von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser.- In: UFZ – UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE (Hrsg.): Tagungshandbuch 1. Statusseminar Förderschwerpunkt KORA: 87–98; 28.–29. September 2004, Leipzig.
- REINEKE, A.-K., BLOTEVOGEL, J., HELD, T., HOLLENDER, J. (2005): Projekt 2.1: Heterocyclische Aromaten und andere teerölytypische Schadstoffe im Grundwasser – Vorkommen, Abbaupotential und Bewertung.- In: DECHEMA GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE TECHNIK UND BIOTECHNOLOGIE E.V. (Hrsg.): Tagungshandbuch 2. Statusseminar Förderschwerpunkt KORA: 73–81; 22.–23. November 2005, Frankfurt a.M.: http://www.natural-attenuation.de/media/document/15_3921kora-statusseminar_2005.pdf
- ZAMFIRESCU, D., GRATHWOHL, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site.- *J. Contam. Hydrol.* 53: 407–427.

